

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125187

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 77/04

識別記号
NUA

序内整理番号
8319-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-221898

(22)出願日 平成3年(1991)9月2日

(71)出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72)発明者 松井 二三雄
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内
(72)発明者 南波 洋一
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内
(72)発明者 金子 信行
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

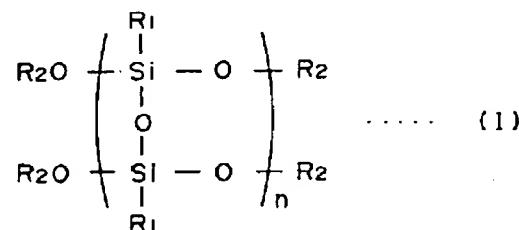
(54)【発明の名称】 ポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 超高分子量を有し、加熱硬化を行わなくとも強靭性、硬度、耐熱性に富むコーティング被膜等が得られるポリオルガノシルセスキオキサンおよびその製造方法を提供する。

【構成】 一般式(I)で示され、全側鎖R₁の50~100モル%がメチル基であり、残部が炭素原子数2~3のアルキル基か置換または非置換フェニル基であり、数平均分子量が10万以上であり、R₂が炭素原子数1~3のアルキル基または水素原子であるポリオルガノシリセスキオキサンおよびトリアルコキシランまたはトリクロロシランの初期加水分解縮合物を原料とし、有機溶剤中濃度0.5~30%の濃度でアルカリを触媒として60~140℃に加熱して縮合を行う製法。

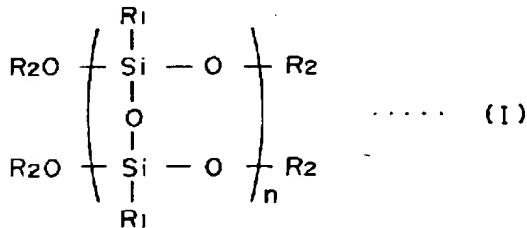
{化1}



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で構造が示されるポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、全側鎖R₁の50～100モル%がメチル基であり、残部が炭素原子数2ないし3個のアルキル基か置換または非置換フェニル基であり、R₂が炭素原子数1ないし3個のアルキル基または水素原子であり、nが整数であり、数平均分子量が100,000以上であることを特徴とするポリオルガノシルセスキオキサン。

【化1】



【請求項2】 トリアルコキシシラン、またはトリクロロシランの初期加水分解縮合物を原料として、有機溶剤中、固体分濃度0.5～30重量%の濃度でアルカリを触媒として、60～140℃に加熱して更に縮合することを特徴とする請求項第1項記載のポリオルガノシルセスキオキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ラダー状分子構造を有し、耐熱性、硬度、絶縁性等の面で、優れた特性を示す超高分子量のポリオルガノシルセスキオキサン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 宇宙開発に伴いポリイミドをはじめとする一群の高耐熱性樹脂が開発され、最近では電気、電子産業分野における小型、軽量化、高性能化の要請に応えるため、更に自動車産業の軽量化などの進展につれてその市場が大幅に拡大され、耐熱樹脂に対する要望はますます増大していると共に、より一層の耐熱性の向上が求められている。

【0003】 しかしながら、炭素骨格のプラスチックは耐熱性の点では一定の限界がある事は止むを得ない事であり、その点では珪素骨格のプラスチック材料は一層高度な性能を実現しうる可能性を秘めている。

【0004】 ところで、ラダーシリコーンの略称で知られるポリオルガノシルセスキオキサンは、シロキサン骨格結合の分子の動きが固定されていてシリカ類似の骨格構造を有しており、硬度、耐熱性等の目的に対しては理想的な構造を有している。とりわけ側鎖がメチルのポリメチルシルセスキオキサンは分子構造上も特に無機的な性質を示し硬度、耐熱性が高い。

【0005】 しかしながら、上記のような側鎖の大部分がメチル基であるポリオルガノシルセスキオキサンは合

成上多くの障害があって広く一般に使用されるには問題があることも知られている。その理由の一つは、ポリメチルシルセスキオキサンは側鎖による立体障害が少なく、末端基のシラノール及びアルコキシ基の反応性が高いため、合成時や保存時にゲル化しやすいことが知られている。このため高分子量のものはこれまで合成されておらず、オリゴマー領域のものが唯一製品化されているにすぎない（商品名；グラスレジン 米国O I - N E G 社）。

10 【0006】 上記のオリゴマーの溶液は例えば金属、プラスチック等の基材にコーティングし、溶剤の揮発後加熱すると末端基のシラノール基、アルコキシ基間での脱水、脱アルコールを伴う縮合反応により三次元硬化するためコーティング被膜として用いられている。この被膜は硬度、耐熱性は高いものの、極めて柔軟、基材の大きな変形には充分追随することができないことが第2の問題点であり、従って実用的には数ミクロン程度の薄膜としてのみ利用されている。

20 【0007】 また、上述したように三次元硬化するに当たり、加熱硬化が不可欠であることが第3問題点であり、実際には使用する基材によっては適用温度の制約があり、更に硬化に長時間を要することはコストとプロセス面での難点を伴うことにもつながっている。

【0008】

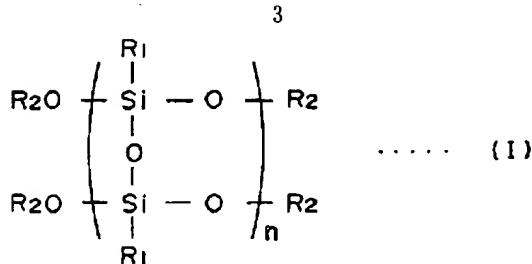
【発明が解決しようとする課題】 本発明は側鎖がメチル基を主体とするポリオルガノシルセスキオキサンの上述の問題点を解決する目的でなされたものであり、超高分子量であって、加熱硬化をしなくても強靭さ、硬度、耐熱性を示す新しいポリオルガノシルセスキオキサン及び30 その製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討を進めた結果、特定の骨格構造と超高分子量を有するポリオルガノシルセスキオキサンにより上記目的が満たされることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は一般式(I)で構造が示されるポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、全側鎖R₁の50～100モル%がメチル基であり、残りの側鎖は炭素原子数2ないし3個のアルキル基か置換40 または非置換フェニル基であり、数平均分子量が100,000以上であることを特徴とするポリオルガノシルセスキオキサンに関する。

【0010】

【化2】



【0011】一般式(I)において、R₂は炭素原子数1ないし3個のアルキル基または水素原子を示し、nは整数である。】

【0012】また、本発明はトリアルコキシラン、またはトリクロロシランの初期加水分解縮合物を原料として、有機溶剤中、固体分濃度0.5～30重量%の濃度でアルカリを触媒として、60～140℃に加熱して更に縮合させて、上記ボリオルガノシリセスキオキサンを製造する方法に関する。

【0013】以下、本発明を詳しく説明する。一般式(I)で示される本発明のボリオルガノシリセスキオキサンにおいて、側鎖R₁は炭素1～3のアルキル基、置換または非置換フェニル基を示し、このうち50モル%以上、好ましくは80モル%以上がメチル基であることを必要とする。メチル基が50モル%以下では本発明の目的とする耐熱性、硬度が不満足となる。また側鎖R₁のメチル基以外の残りの基としては炭素原子数4以上のアルキル基は耐熱性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0014】本発明のボリオルガノシリセスキオキサンにおいて末端基を示すR₂は炭素原子数1ないし3個のアルキル基または水素原子であり、これらは原料のトリアルコキシランまたはトリクロロシランに由来するものである。炭素原子数は4個以上のトリアルコキシランを原料とする場合では加水分解、縮合速度が遅く非実用的である。末端基を例えばトリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシランなどを用いてキャッピングして保存安定性を高めて使用することも可能である。

【0015】本発明のボリオルガノシリセスキオキサンの数平均分子量はGPC装置と標準分子量物質を用いることにより測定されるものであり、数平均分子量としては100,000以上であることが必要である。数平均分子量は100,000以下では溶液を基材に塗布後溶剤が揮散した後も被膜がべたついたり、耐溶剤性や表面硬度が不充分となるので好ましくない。

【0016】本発明のボリオルガノシリセスキオキサンを製造するには、まず対応する原料のトリアルコキシランまたはトリクロロシランを加水分解縮合して初期縮合物とする。この初期加水分解縮合での触媒は、酸またはアルカリのいずれの触媒も使用可能であり、反応のコントロールのしやすさからは酸触媒が好ましい。次いでこの初期縮合物を、有機溶剤中、固体分濃度0.5～30重量%の濃度でアルカリを触媒として、60～140

℃に加熱して数平均分子量が100,000以上となるよう、更に縮合を進める。

【0017】本発明において縮合時の有機溶剤としてはメタノール、エタノール、イソブロパノール、ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルのようなエーテル類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルのようなエステル類、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤が例示される。

【0018】縮合時の触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどアルカリ金属の水酸化物、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、n-ブチルアミン、P-ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミンなどのアミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドのような四級アンモニウム塩類を使用することができる。

【0019】本発明のボリオルガノシリセスキオキサンの製造に際し、前述の有機溶剤に対して固体分濃度は30重量%以下とすることがよく、これ以上の固体分濃度では縮合の進行と共にゲル化が生じやすくなる。またゲル化が避けられても、生成物の保存安定性が乏しく保管時にゲル化が起りやすい。一方0.5重量%以下の濃度では縮合反応の速度が遅く、実用的ではない。

【0020】縮合反応の温度は60～140℃が好ましく、60℃以下では反応を効率的に進めることができず、140℃以上では逆にゲル化を抑制することが難しい。縮合反応の停止は反応溶液を中和することにより行い、その際に生じる塩は必要に応じて濾過または水洗等により除去する。また微量の水が問題となる場合は脱水剤を用いて取り除くことができる。縮合反応のもう一つの副生物であるアルコールは加熱あるいは減圧蒸留によって容易に除去することが可能である。このようにして本発明のボリオルガノシリセスキオキサンをゲル化することなく安定に製造することができる。

【0021】このボリオルガノシリセスキオキサンを使用するに当っては、そのまま溶液として、濃縮、稀釀等濃度や溶剤組成を修正して用いることもできるし、溶剤を全て除いたフィルムや粉末状として取り出すことができる。また本発明のボリオルガノシリセスキオキサンには必要に応じて各種の添加剤例えば充填剤、染料、顔料、安定剤、紫外線吸収剤、防カビ剤、界面活性剤、レベリング剤などを添加して用いることもできる。

【0022】本発明のボリオルガノシリセスキオキサンはその溶液を基材表面に塗布し、溶剤を揮散させるだけで、強韌で、硬く、また500℃の耐熱性を有する被膜

を形成させることができが、この被膜を加熱硬化することにより、更に硬度、耐溶剤性等の向上を図ることも可能である。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳しく述べる。なお、実施例及び比較例中のポリオルガノシルセスキオキサンの基本物性測定は下記の方法により行った。

【0024】〔数平均分子量〕GPC法による。装置は島津製作所製CR-3Aを使用しカラムは昭和電工

(株) 製ショウデックスKF801, KF802, KF803, KF804を連結して使用し、標準試料ボリスチレンとの比較換算により求めた。

【0025】〔赤外線吸収スペクトル〕島津製作所製IR-435を使用し、透過率測定により赤外吸収スペクトルを調べた。

【0026】〔X線回析〕理学電機(株)製RIGAKU ROD-Bシステム(X線源はCuターゲット)を使用した。

【0027】(実施例1) 1リットルの4つ口フラスコに、メチルトリエトキシシラン481.4g(2.7モル)、フェニルトリメトキシシラン59.5g(0.3モル)、塩酸0.0004モル、水108g(6モル)を仕込んだ後、フラスコ内の温度を50℃まで昇温し、攪拌しながら30分間保持した。続いて70℃に昇温し、2時間反応させた後、エバボレーターを用いて水及びアルコールを除いたところ、反応物約260gを得た。次にこれをメチルイソブチルケトンに固形分濃度が15重量%になるよう溶解しトリエチルアミン0.0082モルを滴下し、80℃で3時間反応せしめた後、塩酸0.0087モルを加えて中和した。

【0028】この反応物の分子量をGPCにより求めたところ、数平均分子量は350,000であった。GPC溶出曲線から見られるこの反応物の分子量分布は一般的のシリコーン系化合物に比して狭かった。またこの溶液をシリコンウェハー上にスピンドルコートし、溶剤を完全に除去した後のフィルムの赤外吸収スペクトルではSi-O-Siの伸縮振動が1030cm⁻¹と1100cm⁻¹と大きく分岐し、ポリシルセスキオキサンの構造が確認された。なお、このスペクトルの帰属については第3回無機高分子講演要旨集第35頁の記載を引用、準拠した。

【0029】また上記フィルムのX線回析図は、4.5Åに明瞭な回析ピークを有しており、Brownらがポリシリセスキオキサンに対して測定した値に一致した。

【0030】上記フィルムは、鉛筆硬度Hの比較的硬い被膜であり、うすい金属板にコーティングした被膜では180度折り曲げにも追従しうる柔軟性を示した。また、これを500℃で1時間熱処理を行ったが何ら損傷は見られず、鉛筆硬度は6Hに向上した。

【0031】(比較例1)実施例1において、縮合時の固形分濃度を0.2重量%とする以外は実施例1と同様な操作、処方によりポリオルガノシルセスキオキサンを合成した。80℃3時間後の反応物のGPCによる数平均分子量は50,000であった。この溶液を固形分濃度15%となるよう濃縮し、実施例1と同様にシリコンウェハー上にスピンドルコートし、溶剤を完全に除去したが、フィルムはベタつき、硬度は全く得られなかった。

【0032】(比較例2)実施例1において、縮合時の固形分濃度を35重量%とする以外は実施例1と同様な操作、処方によりポリオルガノシルセスキオキサンを合成した。80℃3時間後の反応物の数平均分子量は650,000であった後、常温で保存一昼夜後この溶液はゲル化を生じた。

【0033】(比較例3)実施例1において、縮合時の反応温度を50℃とする以外は実施例1と同様な操作、処方によりポリオルガノシルセスキオキサンを合成した。3時間後の反応物の数平均分子量は62,000であり、本発明の目的とする分子量域には達していなかった。

【0034】(比較例4)実施例1において、縮合時の溶剤をシクロヘキサンノール、縮合時の反応温度を145℃とする以外は実施例1と同様な操作、処方によりポリオルガノシルセスキオキサンを合成した。反応2時間後にゲル化し、沈殿を生じた。

【0035】(実施例2)1リットルの4つ口フラスコに、メチルトリエトキシシラン320.9g(1.8モル)、プロピルトリエトキシシラン247.6g(1.2モル)、塩酸0.0004モル、水108g(6モル)を仕込んだ後、フラスコ内の温度を50℃まで昇温し、攪拌しながら30分間保持した。続いて70℃に昇温し、2時間反応させた後、エバボレーターを用いて水及びアルコールを除いたところ、反応物約270gを得た。次にこれを酢酸ブチルに固形分濃度が5重量%になるよう溶解し、エタノールアミン0.0082モルを滴下し、70℃で5時間反応せしめた後、酢酸0.0087モルを加えて中和した。この反応物の分子量をGPCにより求めたところ、数平均分子量は1,150,000であった。実施例1と同様にこれをシリコンウェハー上にスピンドルコートし、溶剤を完全に除去したところ、鉛筆硬度Fの比較的硬い被膜が得られた。さらにこの被膜に300℃で1時間熱処理を行ったが、何ら異常は見られず鉛筆硬度は2Hに向上した。

【0036】(比較例5)実施例2におけるメチルトリエトキシシランを1.2モル、プロピルトリエトキシシラン1.8モルとする以外は実施例1と同様な操作、処方によりポリオルガノシルセスキオキサンを合成した。反応3時間後の数平均分子量は980,000であった。シリコンウェハー上に作製した被膜は鉛筆硬度2Bと軟らかく、また300℃で1時間加熱処理を行ったと

ころ多数のクラックを生じた。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリオルガノシリセスキオキサンは、その溶液を基材にコーティングし溶剤を揮発させるだけで、強靭で硬度が高く、ま

た500℃に耐える耐熱性の被膜を形成することができる。このため、プロセス的にも簡便となる他、従来加熱硬化に適しない基材にも適用することができ、広い用途に使用することが可能である。

POLYORGANOSILSESQUIOXANE AND ITS PRODUCTION

Title:

Patent Number: JP5125187

Publication date: 93-05-21

Inventor(s): MATSUI FUMIO; others: 02

Applicant(s): SHOWA DENKO KK

Application Number: JP910221898 910902

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G77/04

Requested Patent: JP5125187

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a polyorganosilsesquioxane having ultra-high-molecular weight, providing a coating film having excellent toughness, hardness and heat resistance without curing under heating.

CONSTITUTION: An initial hydrolyzate condensate of a trialkoxysilane or trichlorosilane is heated in an organic solvent (e.g. methanol or ethanol) in 0.5-30wt. % solid content concentration by using an alkali (e.g. sodium hydroxide) as a catalyst at 60-140 deg.C and condensed to produce a polyorganosilsesquioxane of the formula [50-100mol % whole side chain R1 is methyl group and the rest is 2 or 3C alkyl or (substituted) phenyl; R2 is 1-3C alkyl or H; (n) is integer], having $\geq 100,000$ number-average molecular weight.